UEBER DIE

BLAUSAUREN SALZE

ORGANISCHER BASEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

OSWALD JOHN,

AUS HIRSCHBERG I. SCHL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0181

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Die cyanwasserstoffsauren Salze organischer Basen sind zum ersten Male und zwar erst vor kurzer Zeit im hiesigen Laboratorium von A. Claus und E. A. Merck [1]) dargestellt und eingehender untersucht worden.

Zunächst war es das Verhalten der wässerigen Blausäure zu den freien primären und tertiären Basen, wie Anilin, Toluidin, Chinin, Cinchonidin und Strychnin, welches in Betracht gezogen wurde. Dabei ergab sich, dass diese Basen von jener leicht gelöst werden, dass die gebildeten cyanwasserstoffsauren Salze jedoch nicht in trockenem Zustande erhalten werden können, weil sich die Cyanwasserstoffsäure beim Eindunsten der Lösungen wieder abspaltet und die freien Basen zurückbleiben. Obgleich auch schon durch Schütteln mit Aether diese Dissociation bewirkt wird und den blausauren Lösungen die reinen Basen entzogen werden, so muss trotzdem angenommen werden, dass in allen Fällen die Säure mit der Base eine wirkliche Verbindung zu einem Salze eingegangen ist, denn die Lösungen liefern auf Zusatz von Quecksilbercyanid Doppelsalze, welche im Allgemeinen der Zusammensetzung: $X' - HCN + Hg(CN)_2$ entsprechen, (wobei X' eine einwerthige Base bezeichnet).

Während die cyanwasserstoffsauren Salze der primären und tertiären Basen demnach als im festen

[1]) Berl. Ber. XVI. pag. 2737.

Zustand nicht existenzfähig erwiesen sind, zeigen diejenigen der quaternären Ammoniumhydroxyde eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit.

Die Darstellung dieser Salze versuchten Claus und Merck zuerst auf directem Wege aus den Ammoniumhydroxyden und wässeriger Blausäure zu erreichen; doch erhielten sie auf diese Weise keine guten Resultate, und schlugen deshalb den Weg der doppelten Umsetzung ein. Es geschah dieses einerseits durch Einwirkung von Quecksilbercyanid auf die quaternären Ammoniumjodide und, als hierbei nur Doppelsalze erhalten wurden, andererseits durch doppelte Umsetzung von Cyanbarium mit den schwefelsauren Salzen der quaternären Ammoniumbasen. Sie verfuhren dabei so, dass sie durch Zersetzung der quaternären Ammoniumjodide mit feuchtem Silberoxyd sich die Ammoniumhydroxyde darstellten, diese mit Schwefelsäure neutralisirten und die neutralen Lösungen mit der berechneten Menge Cyanbariumlösung versetzten. Den entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt filtrirt man ab und gewinnt dann durch Krystallisation aus der Lösung das entsprechende cyanwasserstoffsaure Salz.

Auf diese Weise sind Cyantetramethylammonium, Cyanäthylcinchonidin, Cyanäthylchinin und Cyanäthylstrychnin dargestellt worden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus unterzog ich mich mit Freuden der Aufgabe, in der von ihm mit Merck eingeschlagenen Richtung weitere Untersuchungen anzustellen.

Zu diesem Zwecke habe ich zunächst die Darstellung der Cyanverbindungen von Mono- und Diäthylcinchonin und von äthylirtem Chinolin durch doppelte Umsetzung ihrer Sulfate mit Cyanbarium zu erreichen gesucht. Ferner habe ich die Einwirkung von Quecksilbercyanid und Silbercyanid auf Jod- und Bromalkyladditionsprodukte

des Trimethylamins, Cinchonins und Chinolins der näheren Untersuchung unterworfen und die resultirenden Doppelsalze genauer studirt.

Es sei hier erwähnt, dass die Eigenschaft der Doppelsalze von Cyansilber mit Jod- und Bromäthylcinchonin, sich unter geeigneten Umständen in Cyanäthylcinchonin und in Jod- resp. Bromsilber zu zerlegen, ein neues Mittel an die Hand gab, das Cyanäthylcinchonin auf directem Wege darzustellen. In Folgendem soll der Gang dieser Untersuchungen und die erhaltenen Resultate beschrieben werden.

Tetramethylammoniumcyanid.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Claus und Merck durch doppelte Umsetzung des schwefelsauren Tetramethylammoniums mit Cyanbarium dargestellt. Es zeigte jedoch mein Produkt beim Erhitzen ein etwas anderes Verhalten, als für ein Präparat von Merck*) gefunden worden ist. Während das meinige, übereinstimmend mit den im Züricher Laboratorium angestellten Untersuchungen**), bei 190° — 200° C. dekrepitirt und sich über 225° C. ohne vorangehendes Schmelzen vollständig verflüchtigt, dekrepitirte das Merck'sche Präparat zwar auch bei der gleichen Temperatur, verflüchtigte sich aber nur zum Theil: Der hinterbleibende Rückstand schmolz bei 295° C. (uncorr.) und zersetzte sich gleichzeitig unter Gasentwickelung, während sich an die Wände des Versuchsröhrchens dabei ein braunschwarzer Körper ansetzte.

Da, wie mir Herr Prof. Claus mittheilte, die oben erwähnte Schmelzpunktsbestimmung erst einige Zeit nach Beendigung der Merck'schen Untersuchungen mit einem von denselben übrig gebliebenen Präparat vorgenommen worden ist, so legte sich die Vermuthung nahe, dass vielleicht eine im Laufe der Zeit eingetretene molekulare

*) Berl. Ber. XVI. pag. 2737.
**) Berl. Ber. XVI. pag. 2338.

Umlagerung die bedingende Ursache für das abweichende Verhalten des Merck'schen Präparates sein möchte, und um hierüber Aufklärung zu erhalten, habe ich von Zeit zu Zeit mit Proben von meiner Substanz immer wieder von neuem Schmelzpunktbestimmungen, jedesmal unter den gleichen Umständen, ausgeführt: Das Verhalten blieb jedoch immer dasselbe und auch nach einem halben Jahre konnte darin keine Aenderung constatirt werden.

Hieraus ergab sich rückwärts die Schlussfolgerung, dass eine molekulare Umlagerung, etwa nach der Art des Uebergangs der Cyansäure in Cyanursäure, nicht stattfindet, und desshalb musste man für das abweichende Verhalten des Merck'schen Salzes durch andere Gründe eine Erklärung zu finden suchen. Diese ergab sich bald: denn als ein Theil des Salzes zum Zwecke der Umkrystallisation in Wasser aufgelöst wurde, hinterblieb ein weisser, pulvriger Rückstand, welcher mit Säuren Kohlensäure entwickelte und sich als kohlensaurer Baryt erwies. Offenbar war bei der Umsetzung des schwefelsauren Tetramethylammoniums ein Ueberschuss von Cyanbarium vorhanden gewesen, welcher sich bei der Krystallisation des Cyantetramethylammoniums allmählig in kohlensauren Baryt umgewandelt hatte und als solcher die Krystalle des Cyanides verunreinigte.

Durch die Gegenwart des Bariumcarbonates erklärt sich das Verhalten des Merck'schen Cyantetramethylammoniums sehr leicht: Das anhaftende kohlensaure Barium hält einen Theil des Cyanides beim Erhitzen zurück, welcher dann bei 295° C. (uncorr.) schmilzt und dabei vollständige Zersetzung erleidet. — Der entstehende braunschwarze Körper ist kohlensaurer Baryt mit anhängender, ausgeschiedener Kohle.

Das umkrystallisirte Cyantetramethylammonium ver-

flüchtigte sich dann ebenfalls zwischen 225° — 230° C. vollständig ohne vorangehendes Schmelzen.

Einwirkung von Tetramethylammoniumjodid auf Silbercyanid.

201 Gewichtstheile Tetramethylammoniumjodid wurden in heissem Wasser gelöst, und zu der Lösung 134 Gewichtstheile frischgefälltes Cyansilber unter beständigem Umrühren gefügt; es kommt bei diesem Verhältniss auf ein Molekül Tetramethylammoniumjodid ein Molekül Cyansilber. Das entstandene Jodsilber betrug nach dem Trocknen 61 Gewichtstheile, so dass sich also nur 25% des angewendeten Cyansilbers zu Jodsilber umgesetzt hatten, während der andere Theil in Lösung gegangen war. Das Filtrat, welches bis zur Syrupdicke eingedampft wurde, schied während des Erkaltens über Schwefelsäure zollange, weisse, nadelförmige Krystalle aus, die an der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, anfangs mit absolutem Alkohol, zuletzt mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

Das auf diese Weise erhaltene Doppelsalz ist an der Luft zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 150° C. (uncorr.).

Wird es mit Salpetersäure befeuchtet, so färbt es sich gelb und entwickelt beim Erhitzen Joddämpfe.

In wässeriger Lösung scheidet es in der Kälte auf Zusatz von wenig Salpetersäure zunächst Cyansilber ab, das aber nach längerem Stehen des Niederschlags unter der Lösung, oder schneller durch Digeriren des

Gemisches in Jodsilber übergeht: Es tritt hierbei der Geruch der Blausäure auf, und die Flüssigkeit färbt sich gelb.

Das Doppelsalz entspricht offenbar der Structurformel:

$$(CH_3)_4N \,.\, J \,.\, AgCN,$$

es enthält also alles Silber an die Cyangruppe gebunden, weshalb es auch mit Salpetersäure zuerst nur Cyansilber abscheidet. Die Salpetersäure bewirkt ferner in zweiter Linie durch Zersetzung des freiwerdenden Tetramethylammoniumjodides eine Ausscheidung von Jod, respective von Jodwasserstoffsäure, die das ausgefällte Cyansilber in Jodsilber umwandelt und Blausäure freimacht.

Das Doppelsalz wird nicht nur von Salpetersäure allein angegriffen, sondern auch von den übrigen Mineralsäuren auf ähnliche Weise leicht zersetzt.

Zur Krystallwasserbestimmung wurden die Krystalle auf 120° C. erhitzt. Es verloren 0,3285 Grm. Substanz 0,0002 Grm. Wasser oder 0,61%: Die oben gegebene Formel verlangt für ein Molekül Krystallwasser 3,63%. — Also ist das Salz wasserfrei.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,5354 Grm. Substanz lieferten:

0,3486 Grm. CO_2 = 0,09505 Grm. C = 17,75%
0,1738 „ H_2O = 0,0193 „ H = 3,60%.

Die Silberbestimmung wurde durch Glühen der Substanz im Porzellantiegel bewerkstelligt, wobei metallisches Silber zurückblieb.

0,3560 Grm. Substanz gaben
0,1145 „ Ag = 32,16%.

Es berechnen sich für die Formel

$(CH_3)_4N.J.AgCN$:	Gefunden:
C = 17,91%	17,75%
H = 3,58 „	3,60 „
Ag = 32,24 „	32,16 „

Da in der von dem beschriebenen Doppelsalze abgesaugten Mutterlauge ausser diesem und dem von Merck beschriebenem Tetramethylammoniumcyanid - Cyansilber sich auch noch das einfache Cyantetramethylammonium vorfand, wurden weitere Versuche angestellt, welche den Zweck verfolgten, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen man als Hauptprodukt das Cyantetramethylammonium erhalten könnte.

Zu dem Ende wurde zu einem Molekül des Jod-Cyan-Doppelsalzes noch ein Molekül Cyansilber gesetzt: dadurch wird in der That alles Jod gegen Cyan vom Cyansilber ausgetauscht, es fällt Jodsilber aus, aber man erhält fast ausschliesslich Cyantetramethylammonium-Cyansilber, welches Merck durch Auflösen von Cyansilber in Tetramethylammoniumcyanid erhalten hatte. Ebenso wenig gelang es, durch Erhitzen des Tetramethylammoniumjodid-Silbercyanids in zugeschmolzenen Röhren eine Zersetzung in der Richtung zu erzielen, dass Tetramethylammoniumcyanid und Jodsilber entständen. Liess man die Temperatur nicht über 200° C. steigen, so war keine Veränderung zu bemerken, bei weiterer Temperatursteigerung erfolgte dann die Explosion der Röhren.

Wurden von vornherein auf ein Molekül Tetramethylammoniumjodid zwei Moleküle Cyansilber zur Einwirkung gebracht, so kam alles Jod zur Umsetzung und bildete Jodsilber, während das entstandene Tetramethylammoniumcyanid sofort mit dem zweiten Molekül Cyansilber das oben erwähnte Tetramethylammoniumcyanid-Silbercyanid bildete.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich als Endresultat, dass die vollständige Umsetzung des Tetramethylammoniumjodides mit Silbercyanid zu Tetramethylammoniumcyanid nicht gelingt, sondern hauptsächlich nur Doppelsalze erhalten werden können. Das in untergeordnetem Grade entstehende Cyanid kann ausserdem von den Doppelsalzen nicht leicht getrennt werden, weil die letzteren fast die gleiche Leichtlöslichkeit besitzen.

Verhalten des Tetramethylammoniumjodides zu Bleicyanid und Zinkcyanid.

Da Tetramethylammoniumjodid mit grosser Leichtigkeit mit Cyansilber und Quecksilbercyanid Doppelsalze bildet, so war es interessant, sein Verhalten zu andern Metallcyaniden zu untersuchen.

Es wurde zu diesem Zwecke Tetramethylammoniumjodid in Wasser aufgelöst, und die heisse Lösung das eine Mal mit Bleicyanid, das andere Mal mit Zinkcyanid versetzt, und diese Gemenge längere Zeit der Siedehitze ausgesetzt. Schon der Augenschein lehrt, dass in beiden Fällen keine Einwirkung stattgefunden hat. Als dann die Niederschläge heiss abfiltrirt wurden, krystallisirte in der That beim Erkalten der Filtrate das unveränderte Jodtetramethylammonium wieder aus, während die ausgewaschenen Niederschläge sich als Bleicyanid, respective Zinkcyanid erwiesen.

Tetramethylammoniumcyanid und Bleicyanid, desgleichen Tetramethylammoniumcyanid und Zinkcyanid bilden, wie man schon nach den obigen Erfahrungen vermuthen konnte, ebenfalls keine Doppelsalze. Als die

wässerige Lösung von Tetramethylammoniumcyanid einige Zeit mit Bleicyanid oder Zinkcyanid gekocht wurde, blieben die bezüglichen Metallcyanide ungelöst, und ebenso war das Tetramethylammoniumcyanid in seiner Lösung unverändert vorhanden.

Monojodäthylcinchonin.

Diese Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen bildete, stellte ich mir zuerst nach den Angaben von Kemperdick[1]) durch Addition von einem Molekül Jodäthyl zu einem Molekül Cinchonin dar.

Eine gewogene Menge Cinchonin wurde mit der zur Lösung in der Wärme nöthigen Menge absoluten Alkohol's übergossen, und nach der vollständigen Auflösung des ersteren die dem Verhältniss von einem Molekül Alkaloid auf ein Molekül Jodäthyl entsprechende Gewichtsmenge des letzteren mit geringem Ueberschuss durch den Rückflusskühler zugesetzt. Das Sieden der Mischung wurde 30 Minuten lang an einem dunklen Ort fortgesetzt.

Da jedoch das beim Stehen in der Kälte sich ausscheidende Produkt eine geringe Ausbeute gewährte, weil der grösste Theil im Alkohol gelöst blieb, beim Abdestilliren des Alkohols aber mannigfache Zersetzungsprodukte auftraten, die wieder ein umständliches, mit viel Substanzverlust verknüpftes, Umkrystallisiren nöthig machten, änderte ich die Darstellungsweise in einigen Punkten ab und erzielte dadurch eine sehr reichliche Ausbeute.

[1]) Innaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1879.

Die Abänderungen bestanden darin, dass bei weitem nicht die zum vollständigen Lösen des Cinchonins in der Siedehitze nöthige Quantität Alkohol's angewendet wurde, sondern nur so viel, als das entstehende Monojodäthylcinchonin, welches viel leichter in heissem Alkohol wie das reine Cinchonin löslich ist, zur vollkommenen Lösung nöthig hatte. Ferner wurde das abgewogene Jodäthyl nicht erst beim Kochen des Alkohols hinzugegossen, sondern gleich in der Kälte mit dem Alkohol vermischt. Die in einem Kolben befindliche Mischung wurde dann unter Lichtabschluss so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Cinchonin in Lösung gegangen war, was ungefähr 50 Minuten Zeit in Anspruch nahm. Nach beendigter Reaction schied sich aus der rothgefärbten Lösung beim längeren Stehen an einem dunklen Ort der grösste Theil der gewünschten Verbindung in krystallinischem Zustande ab, und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten. Der überstehende Alkohol konnte wieder zu neuen Operationen verwendet werden.

Cyanäthylcinchonin.

Zwei Moleküle Jodäthylcinchonin werden in feingepulvertem Zustande mit einem Molekül schwefelsaurem Silber innig vermischt, auf das Filter gebracht und das Gemisch mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei im ungelöst bleibenden sofort die gelbe Farbe des entstehenden Jodsilbers zum Vorschein kommt. Die durchgehende, röthlich gelbgefärbte Flüssigkeit, in welcher Cinchoninäthylsulfat enthalten ist, wird mit der berechneten Menge Cyanbariumlösung versetzt, und der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt: Die etwa

freigewordene Blausäure muss zunächst an der Saugpumpe entfernt werden, da sonst leicht azulmartige, braune Substanzen entstehen. Ist dies geschehen, so kann die Lösung vorsichtig bis zur Concentration eingedampft, und der beim Erkalten entstehende, immer etwas braun gefärbte Krystallbrei von Cyanäthylcinchonin vollens über Schwefelsäure getrocknet werden. Hierauf nimmt man die Masse in möglichst wenig erwärmtem Alkohol auf, setzt so lange Aether zu, bis eine leichte Trübung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, und lässt dann die Lösung gut zugedeckt ruhig stehen. Nach einiger Zeit krystallisiren feine, warzenförmig gruppirte, weisse Nadeln aus. Sind dieselben beim ersten Umkrystallisiren noch nicht ganz rein, so muss die Operation wiederholt werden. Die Grösse der Krystalle richtet sich nach dem Verhältniss des Alkohols zum beigefügten Aether, sowie nach der Concentration. Die Krystalle filtrirt man ab, wäscht sie mit einem Gemisch von Alkohol und Aether aus und trocknet sie im Exsiccator über Schwefelsäure.

Das Cyanäthylcinchonin ist an der Luft nicht zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether. Auf Zusatz von Mineralsäuren entwickelt es Blausäure, und es entstehen die den Säuren entsprechenden Salze des Aethylcinchonins. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, und schmelzen unter Zersetzung zwischen 160° — 165° C. (uncorr.).

Verbrennung.

0,4131 Grm. Substanz ergaben:
1,1348 Grm. CO_2 und 0,2882 Grm. H_2O,
oder 0,3095 Grm. C und 0,0320 Grm. H,
entsprechend
74,92% C und 7,75% H.

Stickstoffbestimmung.

0,5612 Grm. angewendete Substanz gaben: 58,8 cc N, gemessen bei der Temperatur 17° C. und dem Barometerstande 743,5 mm.; oder 0,0670 Grm. N = 11,88% N.

Es berechnen sich für die Formel

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5CN$:

C = 75,62%
H = 7,74 „
N = 12,03 „ .

Gefunden:

C = 74,92%
H = 7,75 „
N = 11,88 „ .

Jodäthylcinchonin-Cyanquecksilber.

Werden die kalten wässrigen Lösungen von Jodäthylcinchonin und Quecksilbercyanid zusammengegossen, so scheidet sich augenblicklich ein weisser krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in heissem Alkohol aufgenommen und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisiren gelassen.

Die so erhaltenen Krystalle bilden kleine weisse Nadeln; sie sind löslich in kochendem Wasser, leichter löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Sie schmelzen unter Zersetzung und Schwärzung bei 210° C. Werden sie mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so färben sie sich gelb, und scheiden bald rothes Quecksilberjodid ab, welches quantitativ bestimmt werden kann. Durch starkes Erhitzen mit wenig Wasser wird

das Salz in eine dicke Schmiere verwandelt, die in Wasser ganz unlöslich ist, und nur von viel kochendem Alkohol aufgenommen wird, woraus beim Erkalten dann ein gelbliches Pulver niederfällt. Dieses gelbe Salz scheidet mit Salpetersäure zwar auch Jodquecksilber ab, aber viel schwieriger als das weisse Salz.

Eine Verbrennung des weissen Salzes mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale lieferte folgende Resultate:

0,4287 Grm. Substanz gaben:
0,6143 „ $CO_2 = 0{,}1675$ Grm. C = 39,08% C.
0,1620 „ $H_2O = 0{,}0180$ „ H = 4,20% H.

Quecksilberbestimmung.

0,4008 Grm. Substanz gaben:
0,1316 Grm. HgS, entsprechend 0,1135 Grm. Hg oder 28,31 % Hg.

Jodquecksilberbestimmung.

0,3240 Grm. Substanz lieferten:
0,1042 „ $HgJ_2 = 0{,}0459$ Grm. Hg, entsprechend 14,17 % Hg.

Berechnet für die Formel
$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_2H_5J + Hg(CN)_2$:

C = 39,31 %
H = 3,99 „
Hg = 28,49 „
HgJ_2 = 32,15 „.

Gefunden:

C = 39,08 %
H = 4,20 „
Hg = 28,31 „
HgJ_2 = 32,36 „.

Bei der Verbrennung der gelben Substanz erhielt ich die folgenden Zahlen:

0,3820 Grm. Substanz gaben:
0,6304 „ $CO_2 = 0{,}1720$ Grm. C = 45,02 % C
0,1486 „ $H_2O = 0{,}0165$ „ H = 4,31 „ H.

Quecksilberbestimmung.

0,4258 Grm. Substanz gaben:
0,1450 „ $HgS = 0{,}1250$ Grm. Hg = 29,36 % Hg.

Die Eigenschaft des weissen Salzes, mit Salpetersäure verhältnissmässig leicht Jodquecksilber abzuscheiden, ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass eine Cyangruppe mit dem Jodatom eine Umlagerung erfahren hat. Dem Salze würde demnach die Strukturformel: $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5 \cdot CN \cdot Hg \cdot J \cdot CN$ zuzuschreiben sein.

Was die Umwandlung des weissen Salzes durch Kochen mit Wasser in die gelbe Schmiere anbelangt, so ist dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine theilweise Zersetzung unter Jodabgabe zurückzuführen. Für diese Annahme spricht einmal die gelbe Färbung und ferner auch das Steigen des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Quecksilbergehaltes. Da jedoch die Natur der Alkaloide noch zu wenig erkannt ist, und die hierbei obwaltenden Vorgänge offenbar sehr complicirt sind, so lässt sich ein klarer Einblick in den Mechanismus des Prozesses vor der Hand wohl nicht gewinnen.

Einwirkung von Cyansilber auf Monojodäthylcinchonin.

Unter Umrühren wurde zu der heissen Lösung von Jodäthylcinchonin die äquivalente Menge Cyansilber gesetzt, und das hierbei in nicht unbeträchtlichem Quantum entstehende Jodsilber nach vorangehendem Aufkochen rasch abfiltrirt. Das Jodsilber enthielt bei näherer Untersuchung noch etwas unzersetztes Cyansilber.

Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weisse Flocken aus, bestehend aus kleinen Krystallnadeln, die filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen bei 195° C. (uncorr.) schmelzen. Aus ihrer Mutterlauge wurden in drei Fraktionen noch weiterhin krystallinische Massen gewonnen, deren Schmelzpunkte mit dem Grade der Fraktion stiegen. Die in letzter Fraktion erhaltenen Krystalle waren unverändertes Cinchoninjodäthyl, diejenigen der vorangehenden Fraktionen bestanden aus dem zuerst bekommenen Doppelsalze mit anhaftendem Cinchoninjodäthyl, von dem die Erhöhung des Schmelzpunktes herrührte. Durch Umkrystallisiren konnte das schwerer lösliche Doppelsalz von letzterem befreit werden.

Die Mutterlaugen sämmtlicher Fraktionen wurden zusammengegossen und stark eingedampft: Beim Erkalten über Schwefelsäure krystallisirte dann aus der dickflüssigen Lösung bräunlich gefärbtes Cyanäthylcinchonin.

Das zum Zwecke der Reinigung aus Alkohol umkrystallisirte Doppelsalz hatte noch denselben Schmelzpunkt von 195° C. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und Alkohol, und unlöslich in Aether. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

Es lieferten
0,5114 Grm. getrocknete Substanz
0,8448 „ CO_2 und 0,2160 Grm H_2O, oder
0,2304 „ C „ 0,0241 „ H.

Die Silberbestimmung geschah durch Glühen im Porzellantiegel, wobei reines Silber zurückblieb.

0,3262 Grm. Substanz gaben
0,0602 „ Ag.

Für die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J + AgCN$ berechnen sich:

C = 45,21 %
H = 4,62 „
Ag = 18,49 „.

Gefunden:

C = 45,05 %
H = 4,69 „
Ag = 18,45 „.

Diese Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen mit wenig Wasser über freier Flamme, oder im zugeschmolzenen Rohr in Gegenwart von Wasser zwischen 100° – 105° C. in Cyanäthyleinchonin und Jodsilber. Salpetersäure fällt aus ihrer Lösung sofort Jodsilber, wobei Blausäure entwickelt wird, und Cinchoninäthylnitrat entsteht.

Wie wir gesehen haben, entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung des analogen Tetramethylammoniumjodid-Silbercyanids zuerst ein Niederschlag von Cyansilber: Das davon wesentlich abweichende Verhalten des Cinchoninjodäthyl-Silbercyanid-Doppelsalzes deutet darauf hin, dass bei letzterem eine Umlagerung der Cyangruppe mit dem Jodatom vor sich gegangen ist, infolge dessen ihm wohl am wahrscheinlichsten die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5 \cdot CN \cdot AgJ$ zugeschrieben werden muss.

Hieran schloss sich ein weiterer Versuch, welcher den Zweck verfolgte, durch Einwirkung von einem Molekül Cinchoninjodäthyl auf 2 Moleküle Cyansilber das dem Cyantetramethylammonium-Cyansilber entsprechende Doppelsalz darzustellen.

Es wurden beide Componenten mit Wasser in einer Porzellanschale unter Umrühren mit einem Pistill längere Zeit erhitzt: Das nach dieser Operation abfiltrirte Jodsilber enthielt noch sehr viel Cyansilber, welches durch die eingetretene Zersetzung eine schmutzigbraune Farbe angenommen hatte. Das anfangs klare Filtrat schied während des Eindampfens einen geringen braunschwarzen Bodensatz aus, der aus Cyansilber und seinen Zersetzungsprodukten bestand. Jedenfalls war eine kleine Menge Cyansilber in Lösung gegangen und hatte ein Doppelsalz von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_2H_5CN \mid AgCN$ gebildet, welches aber wegen seiner geringen Beständigkeit sich bald wieder in seine Bestandtheile Cyanäthylcinchonin und Cyansilber zerlegte.

Die von dem Bodensatz durch Filtration getrennte Lösung hinterliess beim Verdunsten einen braunen Krystallbrei, der nach der Umkrystallisation aus Alkohol und Aether sich durch sein ganzes Aussehen, seinen Schmelzpunkt und sein Verhalten zu Säuren als Cyanäthylcinchonin kenntlich machte, was auch die Analyse bestätigte.

Verbrennung.

0,5280 Grm. Substanz, getrocknet bei 110° C. gaben1,4568 Grm. $CO_2 = 0{,}3973$ Grm. C = 75,25% C. 0,3733 Grm. $H_2O = 0{,}0414$ Grm. H = 7,84% H.

Es berechnen sich für die Formel

$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_2H_5CN$:

C = 75,65 %
H = 7,74 „ .

Gefunden:
C = 75,25 %
H = 7,84 „ .

Das Resultat dieses letzteren Versuches liefert den Beweis, dass die Darstellung des Cyanäthylcinchonin-Silbercyanids nicht möglich ist. Um jedoch die Möglichkeit seiner Darstellung ganz auszuschliessen, wurden endlich noch Cyanäthylcinchonin und Cyansilber in Wasser längere Zeit erwärmt. Hierbei trat theilweise Zersetzung des Cyansilbers sowohl, als auch des Cyanäthylcinchonins ein, eine Auflösung des ersteren konnte aber nicht beobachtet werden: Die abfiltrirte Lösung war dunkelbraun gefärbt, und enthielt nur ganz geringe Spuren von Cyansilber gelöst.

Das Verhalten des Cyansilbers zu Monojodäthylcinchonin giebt, wie schon Eingangs erwähnt, ein einfaches Mittel an die Hand, das Cyanäthylcinchonin direct darzustellen. Am besten verfährt man dabei so, dass man 1 Molekül Jodäthylcinchonin in einer Porzellanschale mit Wasser befeuchtet, einen Ueberschuss von Cyansilber hinzufügt und die Masse unter beständigem Umrühren mit einem Pistill über freier Flamme etwa eine Stunde lang erhitzt. Hierauf wird die braungefärbte Flüssigkeit vom Jodsilber abfiltrirt, zunächst zur Concentration auf dem Wasserbade eingedampft und zur vollständigen Entfernung des Wassers über Schwefelsäure gestellt. Um Zersetzung zu verhüten, muss bei diesen Manipulationen jeder schädliche Einfluss von aussen her möglichst abgehalten werden. Die vollkommen trocken gewordene braune Krystallmasse nimmt man in wenig Alkohol auf, und reinigt sie auf dieselbe Art, wie bei der Darstellung des Cyanäthylcinchonins durch dop-

pelte Umsetzung von Cyanbarium mit dem Cinchoninäthylsulfat angegeben worden ist.

Monobromäthylcinchonin.

Bei der Darstellung dieses für die ferneren Versuche verwendeten Additionsproduktes wurden dieselben Abänderungen der Schenk'schen [1]) Methode getroffen, wie bei der Kemperdick'schen [2]) für das analoge Monojodäthylcinchonin.

Eine abgewogene Menge Cinchonin wurde mit absolutem Alkohol, dem das nöthige Gewichtsquantum Bromäthyl zugefügt worden war, übergossen, und das Gemisch in einem Kolben am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis alles Cinchonin in Lösung gegangen war. Hierzu sei bemerkt, dass die anzuwendende Menge Alkohol nicht sehr gross sein darf, da das entstehende Monobromäthylcinchonin darin sehr leicht löslich ist. Aus der rothgefärbten alkoholischen Lösung scheidet sich, nach Unterbrechung des Erhitzens, im Laufe einiger Tage ein rother Krystallkuchen aus. War zu viel Lösungsmittel angewendet worden, so muss vorher ein Theil desselben abdestillirt werden. Nach beendigter Krystallisation wird der überstehende Alkohol abgegossen, die Krystallmasse in heissem Wasser aufgelöst, mit Thierkohle entfärbt und zum krystallisiren gebracht.

Bei dem Versuch, das Bromäthylcinchonin auf die angegebene Weise zu gewinnen, wird bei der Umkrystallisation aus Wasser ein Gemisch von zwei Salzen

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1881.
[2]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1879.

erhalten: das eine besteht aus langen dünnen weissen Nadeln, das andere aus wasserhellen massiven Krystallen; das erstere krystallisirt aus der noch warmen Lösung, das letztere dagegen erst nach dem vollständigen Erkalten derselben. Will man beide für sich allein gewinnen, so muss die Mutterlauge, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, sofort von den entstandenen weissen nadelförmigen Krystallen durch Filtration entfernt werden: Beim ruhigen Stehen derselben krystallisirt dann das andere Salz aus.

Beide Verbindungen erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Monobromäthylcinchonin, von denen die in der Wärme auskrystallisirte kein Krystallwasser enthält, infolge dessen auch nicht an der Luft verwittert; die in der Kälte auskrystallisirte besitzt dagegen Krystallwasser und zwar ein Molekül, welches sie an der Luft oder schneller beim Erhitzen auf 100° C. wieder verliert, indem sie zu einem weissen Pulver zerfällt. Beide Modificationen schmelzen unter vollständiger Zersetzung bei 260° C., wobei Schwärzung und eine bedeutende Volumenvermehrung wahrzunehmen ist.

Das krystallwasserhaltige Salz ist dasjenige, welches in der schon erwähnten Arbeit von Schenk beschrieben worden ist.

Einwirkung von Silbercyanid auf Monobromäthylcinchonin.

Der Verlauf des Prozesses ist ein ähnlicher, wie bei der Einwirkung von Silbercyanid auf Jodäthylcinchonin: Die heisse Lösung von Bromäthylcinchonin wird mit der entsprechenden Menge Cyansilber versetzt und unter Umrühren auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt: Das

Abfiltriren des entstandenen Bromsilbers muss in der Siedehitze geschehen. Aus der durchgegangenen Flüssigkeit bilden sich beim Erkalten weisse Flocken eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung:

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_2H_5CN \,.\, AgBr.$$

Dieselben werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Ausscheidung von Bromsilber rührt davon her, dass sich ein Theil des Doppelsalzes während des Erhitzens in Bromsilber und Cyanäthylcinchonin zerlegt, welches letztere aus der Mutterlauge des Doppelsalzes gewonnen werden kann.

Die kleinen, weissen, nadelförmigen Krystalle des Doppelsalzes sind sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether. Sie enthalten kein Krystallwasser, und schmelzen unter Zersetzung bei 195° C. (uncorr.).

Verdünnte Salpetersäure scheidet aus ihnen sofort Bromsilber ab; und aus diesem Grund muss die eben gegebene Auffassung der Verbindung als eines Doppelsalzes aus organischem Cyansalz + Bromsilber gerechtfertigt erscheinen. Kocht man sie in wässriger Lösung über freier Flamme, so zerspalten sie sich in Cyanäthylcinchonin und Bromsilber.

Verbrennung.

0,4190 Grm. Substanz, getrocknet bei 105° C., gaben:
0,7526 „ $CO_2 = 0{,}2053$ Grm. C = 49,00% C.
0,1982 „ $H_2O = 0{,}0220$ „ H = 5,25% H.

Silberbestimmung.

Dieselbe wurde durch Glühen einer abgewogenen Menge im Porzellantiegel vorgenommen, wobei reines Silber zurückbleibt.

0,4018 Grm. Substanz gaben
0,0798 „ Ag = 19,86% Ag.

Berechnet für die Formel

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5 \cdot CN \cdot AgBr$:

C = 49,16 %
H = 5,03 „
Ag = 20,11 „.

Gefunden:

C = 49,00 %
H = 5,25 „
Ag = 19,89 „.

Die Eigenschaft des Doppelsalzes, sich beim Erhitzen mit Wasser in Cyanäthylcinchonin und Bromsilber zu zerlegen, kann man zur Darstellung des Cyanäthylcinchonins benutzen, ohne dass es nöthig ist, das Doppelsalz selbst erst zu isoliren. Zu dem Ende setzt man zu der Lösung des Bromäthylcinchonins etwas mehr als die nöthige Menge Cyansilber und erhitzt die Mischung in einer Porzellanschale über freier Flamme unter beständigem Umrühren mit einem Pistill. Die Flüssigkeit, welche das gebildete Cyanäthylcinchonin gelöst enthält, wird in der Kälte vom Bromsilber abfiltrirt, und aus ihr das Cyanid nach der schon früher angegebenen Methode gewonnen.

Quecksilbercyanid und Bromäthylcinchonin.

Werden die kalten Lösungen von Bromäthylcinchonin und Quecksilbercyanid zusammengegossen, so erhält

man einen weissen krystallinischen Niederschlag, der nur in viel kochendem Wasser löslich ist, und daraus in kleinen weissen Nadeln krystallisirt. Um besser ausgebildete Krystalle zu bekommen, muss das Salz in Alkohol aufgenommen und durch langsames Verdunsten des letzteren zum krystallisiren gebracht werden.

Die so erhaltenen Krystalle enthalten kein Krystallwasser und schmelzen unter Zersetzung und vorangehender Schwärzung bei 200° C.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale lieferte folgende Resultate:

0,4366 Grm. Substanz gaben 0,6724 Grm. CO_2 und 0,1736 Grm. H_2O, oder 0,1833 Grm. C und 0,0193 Grm. H, entsprechend 41,98% C und 4,41% H.

Quecksilberbestimmung.

0,5261 Grm. Substanz gaben 0,1844 Grm. HgS oder 0,1590 Grm. Hg, entsprechend 30,37% Hg.

Berechnet für die Formel:

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Br \cdot Hg(CN)_2$):

C = 42,14 %
H = 4,12 „
Hg = 30,54 „ .

Gefunden:

C = 41,98 %
H = 4,41 „
Hg = 30,37 „ .

Di-Jodäthyl-Cinchonin.

Bei der Darstellung dieser Verbindung nach der Heyl'schen [1]) Methode aus Cinchonin und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren entstanden immer neben dem gesuchten Additionsprodukte braunroth gefärbte theerartige Massen, welche die Reinigung jenes sehr erschwerten. Da dieselben immer nur dort auftraten, wo das Jodäthyl nicht von Anfang an mit dem Cinchonin in Berührung gekommen war, wurden bei weiteren Versuchen die Beschickungen der Röhren in der Weise vorgenommen, dass das feingepulverte Cinchonin an jeder Stelle von Jodäthyl durchtränkt war. Man erreichte dies dadurch, dass die abgewogenen Mengen beider Componenten in abwechselnden kleinen Portionen in die Röhren gebracht wurden; jedoch musste obenauf eine Schicht Cinchonin zu liegen kommen, da im andern Falle beim Zuschmelzen der Röhren sehr viel Jodäthyl verdampft. Die Röhren wurden im Schiessofen allmählich bis auf 160° C. erhitzt und dieser Temperatur zehn Stunden lang ausgesetzt. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmassregeln zeigte dann der Röhreninhalt eine gleichmässig gelbe Färbung, und die theerartigen Zersetzungsprodukte hatten sich nicht oder doch nur in sehr untergeordneter Menge gebildet.

Die Reinigung des Di-Jodäthyl-Cinchonins geschah durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser.

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1878.

Umsetzung von Cyanbarium mit Cinchonin-Di-Aethylsulfat.

Dieses Sulfat erhielt ich durch Umsetzung von Di-Jodäthyl-Cinchonin mit Silbersulfat.

Beide Verbindungen in genau abgewogenen Mengen (ein Molekül Dijodäthylcinchonin und ein Molekül Silbersulfat) werden in feingepulvertem Zustande mit einander innig vermischt, auf dem Filter mit heissem Wasser angefeuchtet und nach einiger Zeit mit solchem ausgelaugt. Das in Lösung gegangene Sulfat der Base wird mit der berechneten Menge Cyanbariumlösung umgesetzt, und der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt. Obgleich immer mit der grössten Vorsicht zu Werke gegangen wurde, so dass die Möglichkeit eines jeden schädlichen Einflusses von aussen her ausgeschlossen war, trat doch schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung ein: Beim Einengen entstand dann zuerst an den Gefässwänden, wahrscheinlich durch Oxydation, ein violetter Farbstoff, der sich bei zunehmender Concentration allmählich durch die ganze Masse verbreitete. Derselbe liess sich durch Reduction mit Zink und Salzsäure entfärben, und das entstandene Reductionsprodukt konnte nach der Neutralisation der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron mit Aether extrahirt werden. Nach Verdunstung des Aethers hinterblieb dann ein öliger, farbloser Körper, der bald an der Luft verharzte.

Das Cyanid selbst konnte auf keine Weise wegen seiner leichten Zersetzbarkeit erhalten werden.

Verhalten von Cyansilber zu Di-Jodäthyl-Cinchonin.

Wird in eine wässrige Lösung von Di-Jodäthyl-Cinchonin die nöthige Menge Cyansilber gebracht, so tritt sogleich die gelbe Farbe des Jodsilbers hervor, weil ein Theil des Cyansilbers in solches verwandelt wird. Gleichzeitig entsteht ein organisches Doppelsalz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, 2\,C_2H_5J + 2AgCN,$$

das vermöge seiner Schwerlöslichkeit mit dem Jodsilber ausfällt. Ein Versuch, dieses Doppelsalz von dem Jodsilber zu trennen, blieb ohne Erfolg, da es sich in warmem Wasser und Alkohol fast gar nicht auflöst, und bei stärkerem Erhitzen Zersetzung erleidet.

Das Auftreten von Jodsilber hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dass eine partielle Umsetzung des Di-Jodäthyl-Cinchonins zu Di-Cyanäthyl-Cinchonin vor sich geht. Diese Annahme wird noch bestärkt durch das Entstehen desselben violetten Farbstoffes bei der Umsetzung von Cyanbarium mit Cinchonindiäthylsulfat, wenn die vom Jodsilber und von dem Doppelsalze abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird.

Di-Jodäthyl-Cinchonin und Quecksilbercyanid.

Durch Zusammengiessen der heissen gesättigten Lösung von Di-Jodäthyl-Cinchonin mit der concentrirten Lösung von Quecksilbercyanid entsteht augenblicklich

eine gelbe Ausscheidung, die sich zunächst in gelben Tropfen auf dem Boden des Gefässes ansammelt, aber beim Erkalten zu einer glasartigen, steinharten Masse erstarrt.

Giesst man die kalten Lösungen der entsprechenden Salze zusammen, so entsteht ein hellgelber pulvriger Niederschlag, der sich beim Trocknen zwischen Fliesspapier fleischroth färbt. Derselbe ist in viel kochendem Alkohol löslich und scheidet sich daraus während des Erkaltens wieder als Pulver ab.

Die zu den Analysen angewandte Substanz wurde bei 100° C. getrocknet.

Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,4068 Grm. Substanz gaben:
0,4256 „ CO_2 und 0,1288 Grm. H_2O, oder
0,1161 „ C „ 0,0143 „ H,
entsprechend 28,54 % C
und 3,52 „ H.

Für die Formel

$$C_{19}H_{22}N_2O \,.\, 2\,C_2H_5J + 2\,Hg(CN)_2$$

berechnen sich:	Gefunden:
C = 29,19 %	28,54 %
H = 2,88 „ .	3,52 „ .

Quecksilberbestimmung.

0,3088 Grm. Substanz gaben:
1,1346 „ HgS = 0,1160 Grm. Hg.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 36,04 %.	Hg = 36,57 %.

Von verdünnter Salpetersäure wird dieses Salz in der Kälte nicht angegriffen; erst beim starken Digeriren löst es sich darin auf, und beim Erkalten fallen dann aus der klaren Lösung rothe Jodquecksilberflitterchen

nieder. Wird das erhaltene Salz einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt, so färbt es sich langsam violett, bei 150° C. wird es schwarz und schmilzt unter Zersetzung bei 155° C.

Di-Bromäthyl-Cinchonin.

Da die mit dem Di-Jodäthyl-Cinchonin angestellten Versuche im Allgemeinen nicht günstig ausfielen, versuchte ich mit Di-Bromäthyl-Cinchonin bessere Resultate zu erzielen.

Di-Bromäthyl-Cinchonin stellte ich mir nach der Methode von Schenk dar [1]).

Entwässertes Monobromäthylcinchonin wurde mit einem geringen Ueberschuss von Bromäthyl und wenig absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Glasrohr 5 Stunden lang einer Temperatur von 140°—145° C. ausgesetzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt, welcher aus einer gelben Krystallmasse bestand, nach dem Oeffnen der Röhre, wobei sich ein sehr geringer Druck bemerkbar machte, in wenig Wasser aufgenommen, und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. In der Kälte schieden sich intensiv gelbgefärbte, durchsichtige Krystalle aus, die nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen Krystalle hatten noch dieselbe gelbe Farbe; sie schmelzen bei 258° C. (uncorr.) und enthalten Krystallwasser.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

1,3476 Grm. Substanz (lufttrocken) verloren bei 130° C.
0,0853 „ Wasser = 6,33 %.

[1]) Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1881.

Für die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2\,C_2H_5Br + 2\,H_2O$ berechnen sich:

Krystallwasser = 6,57 %
Gefunden: 6,33 „ .

Brombestimmung.

0,6781 Grm. lufttrockene Substanz gaben
0,4622 „ AgBr oder 0,1967 Grm. Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 29,20 %.	29,02 %.

Schenk beschreibt das Dibromäthylcinchonin als ein hellgelbes Salz ohne Krystallwassergehalt. Das Nichtvorhandensein von Krystallwasser ist jedenfalls in dem Umstande zu suchen, dass das von ihm zur Analyse verwendete Material unter andern Bedingungen umkrystallisirt worden war; denn als eine Probe seines noch vorhandenen Präparates, das mir Herr Prof. Claus zur Verfügung stellte, unter den gleichen Verhältnissen, wie das meinige, aus Wasser umkrystallisirt wurde, ergab eine Krystallwasserbestimmung ebenfalls ein positives Resultat, und zwar verloren 0,7461 Grm. 0,0507 Grm. Wasser oder 6,80 %.

Auf 2 Moleküle berechnen sich für die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2\,C_2H_5Br + 2\,H_2O$ = 6,57 % Wasser.

Einwirkung von Di-Bromäthyl-Cinchonin auf Quecksilbercyanid.

Wird die erkaltete Lösung von Di-Bromäthyl-Cinchonin mit einer concentrirten Lösung von Quecksilbercyanid zusammengegossen, so fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem Wasser

sich in eine zähe, klebrige Masse verwandelt, die darin nicht löslich ist. Der Niederschlag ist dagegen in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich in der Kälte wieder als weisses krystallinisches Pulver ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 180° C. (uncorr.), wobei vollständige Zersetzung mit vorangehender Schwärzung eintritt.

Quecksilberbestimmung.

0,3528 Grm. Substanz gaben
0,1588 „ HgS oder 0,1369 Grm. Hg.

Die Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2\,C_2H_5Br + 2\,Hg(CN)_2$
verlangt: Hg = 39,37 %
Gefunden: Hg = 38,80 „.

Das Silbercyanid-Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2\,C_2H_5Br + 2\,AgCN$ konnte nicht rein dargestellt werden, da es sich wie das analoge Di-Jodäthyl-Cinchonin-Cyansilber mit dem gleichzeitig auftretenden Bromsilber vermischte, in kaltem Wasser und Alkohol aber nicht löslich ist, und beim Erwärmen sehr leicht zersetzt wird.

Einwirkung von verdünnter Cyanwasserstoffsäure auf Chinolin.

Das Verhalten der organischen Basen, wie Anilin, Toluidin, Chinin, Cinchonidin und Strychnin zu wässriger Cyanwasserstoffsäure ist von Claus und E. A. Merck [1]) untersucht und beschrieben worden.

[1]) Berl. Ber. XVI, pag. 2737.

Ein ganz ähnliches Verhalten, wie diese Basen zu Cyanwasserstoffsäure zeigen, documentirt sich auch beim Chinolin: Es ist darin leicht löslich, indem sich die Base mit der Säure zu einem cyanwasserstoffsauren Salz vereinigt, welches aber nicht in trockenem Zustande zu erhalten ist. Beim Eindampfen der Lösung verflüchtigt sich nämlich die Cyanwasserstoffsäure und das reine Chinolin bleibt zurück; der gleiche Umstand tritt beim freiwilligen Verdunstenlassen der wässrigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure ein.

Schüttelt man die Lösung von Chinolin in wässriger Blausäure mit Aether, so wird das Chinolin als solches von demselben aufgenommen, und bleibt nach der Trennung der Flüssigkeiten beim Verdunsten des Aethers zurück, während in der wässrigen Lösung nur noch Blausäure zu finden ist.

Der Beweis dafür, dass das Chinolin in cyanwasserstoffsaurer Lösung als cyanwasserstoffsaures Salz enthalten ist, liegt in dem Verhalten der Lösung zu Quecksilbercyanid, womit sie ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$C_9H_7N \,.\, HCN + Hg(CN)_2$$

liefert.

Die Darstellung dieses Salzes geschieht auf folgende Weise: Zu der im Ueberschuss vorhandenen concentrirten Cyanwasserstoffsäure wird Chinolin gegossen, dem Gemisch eine heissgesättigte Lösung von Cyanquecksilber beigefügt und kräftig umgeschüttelt. Nach einiger Zeit ist die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei erstarrt, welcher von der anhaftenden Flüssigkeit, in der das überschüssige Cyanquecksilber und die nicht verbrauchte Blausäure gelöst ist, an der Saugpumpe befreit wird. Nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser wird er zur vollständigen Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

Das Auflösen des Doppelsalzes in heissem Wasser muss mit einiger Vorsicht vorgenommen werden, da es sich sehr leicht unter Entweichung von Blausäure in Chinolin und Cyanquecksilber zerlegt. Am besten verfährt man, wenn das Doppelsalz nach und nach mit so viel heissem Wasser unter beständigem Umschütteln übergossen wird, dass eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisiren dann weisse glänzende Nadeln aus. Dieselben sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser und unlöslich in Aether. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 189° C. (uncorr.), wobei sie sich in Chinolin, Cyanquecksilber und Blausäure zersetzen.

Dasselbe Doppelsalz wurde auch erhalten aus einer Lösung von blausaurem Chinolin, welche durch doppelte Umsetzung von Chinolinsulfat und Bariumcyanid dargestellt worden war. In die möglichst concentrirte Lösung von Chinolinsulfat wird eine Cyanbariumlösung, welche die äquivalente Menge enthält, gegossen, und nach dem Abfiltriren des entstandenen schwefelsauren Barytniederschlages eine heisse concentrirte Lösung von Cyanquecksilber zugefügt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so krystallisirt in der Kälte das Doppelsalz in feinen glänzenden weissen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure oder Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet. War die Lösung zu verdünnt gewesen, so kann sie anfangs auf dem Wasserbade vorsichtig etwas eingeengt werden. Das weitere Verdunsten muss jedoch in der Kälte über Schwefelsäure geschehen, da bei zunehmender Concentration in der Hitze Zersetzung stattfindet.

Die Elementaranalyse und Quecksilberbestimmung gaben folgende, der Formel $C_9H_7N.HCN \mid Hg(CN)_2$ entsprechende Zahlen:

0,3109 Grm. Substanz lieferten 0,4000 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O, entsprechend 0,1091 Grm. C und 0,0076 Grm. H.

0,2575 Grm. gaben 0,1457 Grm. HgS oder 0,1258 Grm. Hg.

Berechnet:	Gefunden:
C 35,29 %	35,09 %
H 1,96 „	2,44 „
Hg 49,02 „	48,85 „

Jodäthylchinolin mit Cyansilber.

In der Absicht das Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_9H_7N . C_2H_5J + AgCN$ darzustellen, wurde ein Molekül Jodäthylchinolin in Wasser aufgelöst, und zu der kalten Lösung ein Molekül frisch gefälltes Cyansilber gesetzt. Am Boden des Gefässes häufte sich ein gelber Niederschlag an, der zum grössten Theil aus organischer Substanz, vermischt mit Jodsilber, bestand. Derselbe gab in der Kälte an Wasser und Alkohol Nichts ab, auch der heisse wässrige Auszug lieferte nur sehr wenig schmutziggelbe Blättchen eines Silberdoppelsalzes, dessen Analyse wegen zu geringer Ausbeute nicht gemacht werden konnte.

Die abfiltrirte Mutterlauge färbte sich sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme beim Verdunsten braunroth und hinterliess eine braunrothe, schmierige Masse, die beim längeren Stehen über Schwefelsäure nicht krystallinisch erstarrte, sondern allmählich ganz verharzte.

Wie bemerkt, war bei dem Zusatz von Cyansilber zu einer Jodäthylchinolinlösung ein mit freiem Jodsilber

vermischter gelber Niederschlag entstanden, es musste also eine theilweise Umsetzung des Jodäthylchinolins zu Cyanäthylchinolin unter Ausscheidung von Jodsilber vor sich gegangen sein; ferner wäre aber auch denkbar, dass das sich bildende Doppelsalz erst secundär in Cyanchinolin und Jodsilber zerlegt worden wäre, wie es bei dem entsprechenden Silberdoppelsalze des Cinchoninäthyljodides beobachtet wurde.

Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen werden, ist jedoch das Cyanchinolin nicht beständig, und desshalb konnte aus der durch Eindunstung der Mutterlauge erhaltenen braunen Schmiere kein krystallisirter Körper erhalten werden, ja es trat nicht einmal auf Zusatz von Mineralsäuren der Geruch von Blausäure auf, die mithin schon beim Verdunsten entwichen sein musste.

Quecksilbercyanid mit Jodäthylchinolin.

Jodäthylchinolin bildet mit Quecksilbercyanid leicht ein Doppelsalz, welches eine grössere Beständigkeit besitzt, als das aus Silbercyanid und Jodäthylchinolin.

Beim Zusammengiessen der kalten Lösung von Jodäthylchinolin mit einer gesättigten Cyanquecksilberlösung scheidet sich sofort ein hellgelber flockiger Niederschlag ab, welcher in heissem Wasser und Alkohol löslich ist, und daraus in der Kälte in kleinen undeutlichen Nadeln krystallisirt.

Dieses Doppelsalz scheidet auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure allmählich rothes Quecksilberjodid aus, indem dabei Cyanwasserstoffsäure frei wird, und das salpetersaure Salz des äthylirten Chinolins entsteht. Soll

von dem Jodquecksilber eine quantitative Bestimmung gemacht werden, so darf die Salpetersäure nicht zu concentrirt sein, auch keine Wärme angewendet werden, da sonst leicht etwas Jodquecksilber in Lösung geht.

Kocht man die concentrirte Lösung des Doppelsalzes längere Zeit mit Wasser, so entstehen harzige Massen, die in verdünnten Säuren schwer löslich sind. Bei einer Temperatur von 100°—105° C färbt sich das Salz in trockenem Zustande braun bis schwarz, und ist dann nicht mehr in Wasser löslich.

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser und schmelzen unter Zersetzung bei 138° C. (uncorr.).

Verbrennung.

Mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,6072 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,6284 Grm. CO_2 und 0,1259 Grm. H_2O, oder 0,1713 Grm. C und 0,0140 Grm. H.

Stickstoffbestimmung.

0,5270 Grm. gaben bei 740,4 mm. Barometerstand und der Temperatur 18° C. ein Volumen von 37,4 cc.

Quecksilberbestimmung.

0,5236 Grm. der Verbindung gaben 0,2249 Grm. HgS, entsprechend 0,1934 Grm. Hg.

Jodquecksilberbestimmung.

0,5790 Grm. gaben 0,2417 Grm. HgJ_2 oder 18,39% Hg.

Für die Formel $C_9H_7N \cdot C_2H_5J + Hg(CN)_2$

berechnen sich:		Gefunden:	
C	29,05 %	28,21 %	
H	2,23 „	2,78 „	
N	7,82 „	7,99 „	
Hg	37,24 „	37,03 „	
HgJ_2	42,27 „ .	41,74 „	od. 18,39% Hg.

Bromäthylchinolin-Quecksilbercyanid.

Dieses Doppelsalz, welches wie das oben beschriebene Jodäthylchinolin-Quecksilbercyanid dargestellt wurde, ist löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, desgleichen in Alkohol, aber unlöslich in Aether.

Es krystallisirt aus Wasser in langen weissen Nadeln; dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 155° C. (uncorr.) unter Zersetzung. Säuren lösen dieses Salz auf, wobei Blausäure entwickelt wird. Kocht man die wässrige Lösung des Salzes längere Zeit, oder erhitzt man sie im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C., so sind dann die beim Erkalten sich bildenden Krystalle röthlich gefärbt, ihre chemische Zusammensetzung ist jedoch dieselbe geblieben.

Quecksilberbestimmung.

0,5325 Grm. Substanz gaben
0,2517 „ HgS oder 0,2170 Grm. Hg = 40,75 % Hg.

Der Formel $C_9H_7N . C_2H_5Br . Hg(CN)_2$
entsprechen: 40,82 % Hg.
Gefunden: 40,75 „ „ .

Einwirkung von Cyanbarium auf Chinolinäthylsulfat.

Zwei Moleküle Chinolinjodäthyl wurden in wenig Wasser gelöst, die klare Lösung mit einem Molekül feingepulvertem schwefelsaurem Silber versetzt, ein wenig unter Umschütteln erwärmt, und das entstandene Jod-

silber abfiltrirt: Das Filtrat, welches das Chinolinsulfat gelöst enthielt, war farblos. Nach dem vollständigen Erkalten desselben wurde die berechnete Menge Cyanbariumlösung zugesetzt, wodurch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zu Boden fiel. Nach kurzer Zeit nahm die anfangs farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die sich auch dem schwefelsauren Baryt mittheilte. Die von dem letzteren getrennte Lösung des entstandenen Chinolinäthylcyanids färbte sich beim längeren Stehen mehr und mehr dunkel, und zuletzt schieden sich braune ölartige Tropfen von äthylirtem Chinolin aus, die an der Luft im Laufe eines Tages verharzten.

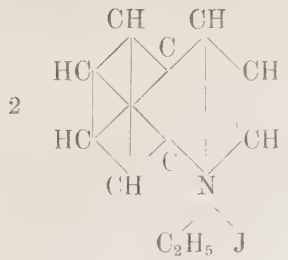
Nach meinen Erfahrungen ist es ganz unmöglich, das cyanwasserstoffsaure Salz des äthylirten Chinolins in trockenem Zustande zu erhalten. Wird nach der Umsetzung des Chinolinäthylsulfats mit Cyanbarium sofort, ohne erst den schwefelsauren Baryt zu entfernen, und bevor noch die freiwillige Ausscheidung der öligen Tropfen Zeit hat, zu beginnen, die ganze Mischung mit Aether geschüttelt, so geht schon die Zersetzung durch den Aether vor sich; derselbe nimmt das äthylirte Chinolin auf, das dann nach der Trennung der Flüssigkeiten beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt, während die freigewordene Cyanwasserstoffsäure in der wässrigen Flüssigkeit enthalten ist.

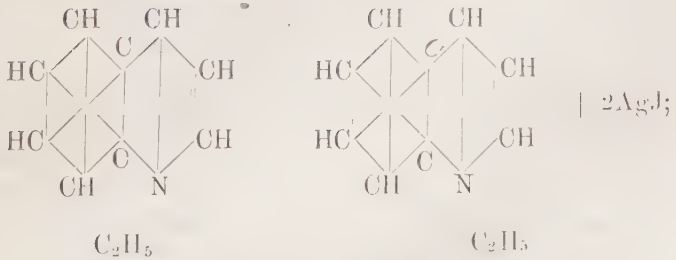
Um die Identität der so erhaltenen äthylirten Chinolinbase mit derjenigen nachzuweisen, welche aus den Chinolinäthylhalogen-Verbindungen mittelst Alkalien gewonnen wird, wurden die Manipulationen, wie oben angegeben, wiederholt, die ätherische Lösung in zwei Theile getheilt, davon der eine mit Jodwasserstoffsäure und der andere mit Bromwasserstoffsäure versetzt. Beim Schütteln entzogen sie dem Aether die Base, und es regenerirten sich die ursprünglichen Halogenäthyladditions-

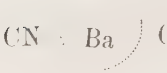
produkte des Chinolins, deren Lösungen mit Quecksilbercyanid die beschriebenen Doppelsalze von Chinolinjodäthyl-Quecksilbercyanid, respective Chinolinbromäthyl-Quecksilbercyanid lieferten.

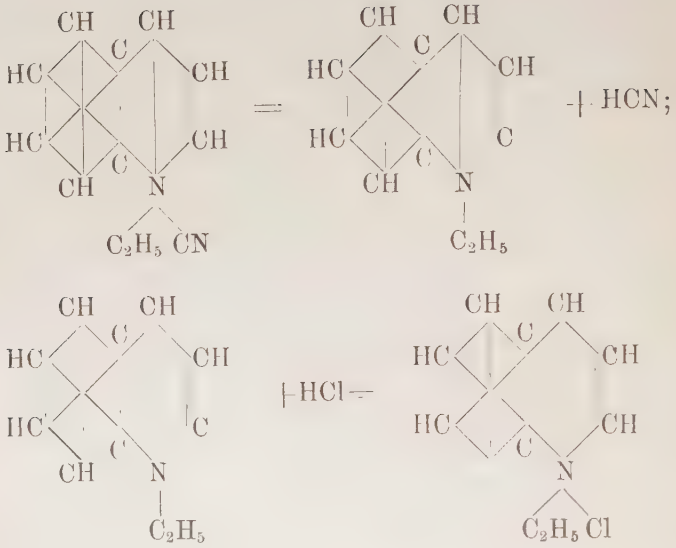
Wurde die ätherische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, nach dem Schütteln der Aether abgehoben und die chlorwasserstoffsaure Lösung über Kalk verdunsten gelassen, so krystallisirte nach einigen Tagen das chlorwasserstoffsaure Salz des äthylirten Chinolins mit richtigem Schmelzpunkt aus.

Die hierbei vor sich gehenden Prozesse würden sich mit chemischen Formeln folgendermassen andeuten lassen:









Die Eigenschaft des cyanwasserstoffsauren Salzes des äthylirten Chinolins, sich in eine in Aether lösliche Base und in Blausäure zu zerlegen, theilt diese Verbindung mit den blausauren Salzen der einfachen primären, secundären und tertiären Amine: Es zeigt sich also ein von den quaternären Ammoniumverbindungen ganz abweichendes Verhalten. Wenn man jedoch das Verhalten der Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins zu Silberoxyd und Kalilauge mit dem der quaternären Ammoniumverbindungen vergleicht, kann uns jenes nicht befremden. Während letztere mit feuchtem Silberoxyd quaternäre Ammoniumoxydhydrate bilden, und durch Kalilauge in keiner Weise verändert werden, entstehen nach den Untersuchungen von Claus aus den Chinolinhalogenadditionsprodukten vermittelst feuchten Silberoxydes keine quaternären Ammonium-

oxydhydrate, sondern in Aether lösliche Basen, die durch Halogenwasserstoffsäuren wieder in die ursprünglichen Verbindungen zurückverwandelt werden, und dieselben Basen werden auch aus den Halogenalkyladditionsprodukten mit Kalilauge gefällt.

Das Verhalten des cyanwasserstoffsauren Aethylchinolins giebt uns ferner den Schlüssel zum Verständniss der beim Dijodäthylcinchonin gemachten Erfahrungen.

Durch die Darstellung von Pyridin und Chinolin aus den Chinaalkaloïden ist eine innige Beziehung der letzteren zu den Chinolin- und Pyridinbasen nachgewiesen worden. Man hat sogar annehmen zu dürfen geglaubt, dass im Cinchonin, wie in allen Chinaalkaloïden, ein Pyridin- und ein Chinolinkern vorhanden sei.

Während das Monoäthylcinchonin noch ein den quaternären Ammoniumverbindungen analoges Verhalten zeigt, nimmt das Dijodäthylcinchonin durch das zweite Alkyljodid einen chinolinartigen Character an. Aus diesem Grunde sind die entsprechenden Cyandiäthylverbindungen nicht mehr beständig: Es treten vielmehr bei ihnen ähnliche Zersetzungsverhältnisse ein, wie sie beim einfachen Cyanäthylchinolin beobachtet wurden.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1884.